

24.12.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 2 月 4 日

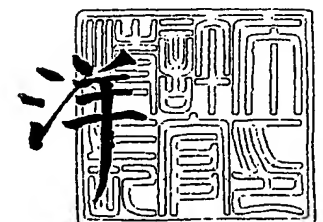
出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 2 8 1 7 0  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 4 - 0 2 8 1 7 0 ]

出 願 人  
Applicant(s): 三 洋 電 機 株 式 有 限 公 司

2 0 0 5 年 3 月 1 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 NPA1030087  
【提出日】 平成16年 2月 4日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 H01G 9/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内  
    【氏名】 矢野 睦  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内  
    【氏名】 高谷 和宏  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内  
    【氏名】 木本 衛  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000001889  
    【氏名又は名称】 三洋電機株式会社  
    【代表者】 桑野 幸徳  
【代理人】  
    【識別番号】 100111383  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 芝野 正雅  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 013033  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9904451

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項 1】**

ニオブまたはニオブ合金からなる陽極と、  
前記陽極上にニオブおよび酸素を主成分とする第 1 誘電体層と、  
前記第 1 誘電体層上にニオブおよび酸素を主成分とする第 2 誘電体層とを備え、  
前記第 2 誘電体層は、リンを含む、固体電解コンデンサ。

**【請求項 2】**

前記第 1 誘電体層は、前記陽極との界面にフッ化ニオブを含む第 3 誘電体層をさらに有する、請求項 1 に記載の固体電解コンデンサ。

**【請求項 3】**

前記第 3 誘電体層を除く前記第 1 誘電体層は、0.01 重量%以上 1.0 重量%以下のフッ素を含む、請求項 2 に記載の固体電解コンデンサ。

**【請求項 4】**

ニオブまたはニオブ合金からなる陽極を第 1 水溶液中で陽極酸化する第 1 陽極酸化工程と、

前記第 1 の陽極酸化工程に続いて、前記陽極を第 2 水溶液中で陽極酸化する第 2 陽極酸化工程とを備え、

前記第 2 水溶液はリン酸イオンを含む、固体電解コンデンサの製造方法。

**【請求項 5】**

前記第 1 水溶液は、フッ素イオンを含む、請求項 4 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

## 【書類名】明細書

## 【発明の名称】固体電解コンデンサおよびその製造方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、固体電解コンデンサおよびその製造方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

非晶質状態の酸化ニオブは高い絶縁性を有するとともに、従来の固体電解コンデンサの材料である酸化タンタルに比べて誘電率が約 1.8 倍大きいことから、次世代の高容量固体電解コンデンサの材料として注目されている。

## 【0003】

しかしながら、固体電解コンデンサは、リフロー工程において高熱に晒された場合、酸化ニオブからなる誘電体層中の酸素の一部が陽極に拡散して、誘電体層の厚みが減少する。その結果、誘電体層中で漏れ電流が生じ易くなる。

## 【0004】

固体電解コンデンサの実装時のリフロー工程において酸素拡散による静電容量の変化を抑制するために誘電体であるニオブ酸化物層中にニオブ窒化物領域を形成した固体電解コンデンサが提案されている（特許文献 1 参照）。

【特許文献 1】特開平 11-329902 号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

しかしながら、上記のように窒化物が形成された従来の固体電解コンデンサにおいても、リフロー工程時の加熱などによって、非晶質の酸化ニオブの一部が結晶化するという現象が生じる。これにより、誘電体層中に絶縁性の低い酸化ニオブの結晶が含まれるので、誘電体層の絶縁性が低下するという不具合があった。さらに、酸化ニオブは非晶質から結晶への状態変化にともなって体積変化を生じるので、酸化ニオブの結晶化により誘電体層にひび割れが発生する。これにより、陽極と誘電体層表面に形成される陰極とが短絡しやすくなるという不具合があった。また、上記従来の固体電解コンデンサにおいても、誘電体層中の酸素の拡散を十分に抑制できないので、誘電体層の厚みの減少を抑制できないという不具合があった。その結果、従来の固体電解コンデンサにおいては、漏れ電流を十分に低減することができないという問題点があった。

## 【0006】

本発明の目的は、漏れ電流が低減された固体電解コンデンサおよびその製造方法を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

上記目的を達成するために、この発明の第 1 の局面による固体電解コンデンサは、ニオブまたはニオブ合金からなる陽極と、陽極上にニオブおよび酸素を主成分とする第 1 誘電体層と、第 1 誘電体層上にニオブおよび酸素を主成分とする第 2 誘電体層とを備え、第 2 誘電体層は、リンを含む。

## 【0008】

この第 1 の局面による固体電解コンデンサでは、上記のように、ニオブおよび酸素を主成分とする誘電体層の表面側に位置する表面層としての第 2 誘電体層にはリンが含まれている。このように構成すれば、誘電体層中のリンにより酸化ニオブの結晶化を抑制することができるので、第 2 誘電体層には、リフロー工程時の加熱などにより絶縁性の低い酸化ニオブの結晶は生じにくい。これにより、第 2 誘電体層の絶縁性の低下を抑制することができる。また、第 2 誘電体層中において酸化ニオブの結晶化が抑制されるので、第 2 誘電体層にひび割れが発生することを抑制することができる。これにより、誘電体層の表面側に位置する第 2 誘電体層でひび割れの発生が抑制されるので、第 2 誘電体層の下層の第 1

誘電体層でもひび割れの発生を抑制することができる。すなわち、第2誘電体層は、誘電体層の表面保護層として機能する。その結果、陽極と誘電体層表面に形成される陰極とが短絡しにくくなる。したがって、この第1の局面においては、誘電体層の絶縁性の低下および誘電体層のひび割れの発生が抑制され、漏れ電流の低減された固体電解コンデンサを得ることができる。

【0009】

上記第1の局面による固体電解コンデンサにおいて、好ましくは、第1誘電体層は、陽極との界面にフッ化ニオブを含む第3誘電体層をさらに有する。フッ化ニオブを含む誘電体層中では酸素が拡散しにくいので、誘電体層と陽極との界面側に位置する界面層としての第3誘電体層がフッ化ニオブを含むことにより、誘電体層から陽極への酸素の拡散を抑制することができる。すなわち、第3誘電体層は、誘電体層から陽極への酸素の拡散を抑制する酸素ブロック層としての機能を有している。その結果、誘電体層の厚みの減少を抑制することができ、誘電体層の絶縁性の低下を抑制することができる。

【0010】

上記第1の局面による固体電解コンデンサにおいて、好ましくは、第3誘電体層を除く第1誘電体層は、0.01重量%以上1.0重量%以下のフッ素を含む。フッ素は、上記リンと同様に、酸化ニオブの結晶化を抑制することができるが、フッ素の濃度が0.01重量%より小さい場合は、上記酸化ニオブの結晶化を抑制する効果が小さいので、誘電体層の絶縁性の低下を十分に抑制することはできない。また、誘電体層中のフッ素の濃度が1.0重量%より大きい場合は、フッ素が原因となる欠陥が生じるので、逆に、誘電体層の絶縁性が低下し、漏れ電流が増加する傾向が見られる。したがって、第3誘電体層を除く第1誘電体層中におけるフッ素濃度を0.01重量%以上1.0重量%以下とすることにより、誘電体層の絶縁性の低下を抑制することができるので、漏れ電流が低減された固体電解コンデンサを容易に得ることができる。

【0011】

上記第1の局面による固体電解コンデンサにおいて、より好ましくは、第3誘電体層を除く第1誘電体層は、0.2重量%以上0.75重量%以下のフッ素を含む。これにより、さらに、漏れ電流を小さくすることができる。

【0012】

また、この発明の第2の局面による固体電解コンデンサの製造方法は、ニオブまたはニオブ合金からなる陽極を第1水溶液中で陽極酸化する第1陽極酸化工程と、第1陽極酸化工程に続いて、陽極を第2の水溶液中で陽極酸化する第2陽極酸化工程とを備え、第2水溶液はリン酸イオンを含む。

【0013】

この第2の局面による固体電解コンデンサの製造方法では、ニオブまたはニオブ合金からなる陽極を第1陽極酸化工程に続いてリン酸イオンを含む第2水溶液中で陽極酸化することによって、第1陽極酸化工程で形成される第1誘電体層上にリンを含む第2誘電体層を形成することができる。これにより、第2誘電体層中に酸化ニオブの結晶化を抑制することができるリンを含ませることができるので、第2誘電体層の絶縁性の低下を抑制することができ、第1誘電体層と第2誘電体層とを有する誘電体層の絶縁性の低下を抑制することができる。また、第2誘電体層中の酸化ニオブの結晶化を抑制することができるので、第2誘電体層にひび割れが発生することを抑制することができる。その結果、第2誘電体層の下層に位置する第1誘電体層でもひび割れが発生することを抑制することができるので、陽極と誘電体層表面に形成される陰極とが短絡しにくくなる。したがって、この第2の局面においては、誘電体層の絶縁性の低下および誘電体層のひび割れの発生を抑制し、漏れ電流が低減された固体電解コンデンサを容易に製造することができる。

【0014】

上記第2の局面による固体電解コンデンサにおいて、好ましくは、第1水溶液は、フッ素イオンを含む。このように構成すれば、フッ素を含む第1誘電体層を容易に形成することができるので、第1誘電体層中の酸化ニオブの結晶化を抑制することができる。また、

第1誘電体層と陽極との界面には、フッ素濃度の高い第3誘電体層を形成することができるので、容易に、第1誘電体層と陽極との界面にフッ化ニオブを含む第3誘電体層を形成することができる。これにより、酸素が拡散しにくいフッ化ニオブを含む第3誘電体層が陽極と誘電体層との界面に形成されるので、誘電体層から陽極への酸素の拡散を抑制することができるので、誘電体層の厚みの減少を抑制することができる。これらの結果、漏れ電流をさらに低減することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下、本発明を実施の形態に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施の形態に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0016】

図1は本発明の一実施の形態に係る固体電解コンデンサの構造図である。

【0017】

図1に示すように、固体電解コンデンサ100においては、ニオブからなる陽極1の表面に、ニオブおよび酸素を主成分とする絶縁性の高い酸化ニオブからなる誘電体層2と陰極3とが順に形成されている。誘電体層2は、第1の誘電体層2a、第2の誘電体層2bおよび第3の誘電体層2cが順に積層されている。ここで、第1の誘電体層2aおよび第2の誘電体層2bは、本発明の「第1誘電体層」の一例である。また、第3の誘電体層2cおよび第1の誘電体層2aは、それぞれ、本発明の「第2誘電体層」および「第3誘電体層」の一例である。

【0018】

陰極3上には、導電性接着剤4を介して陰極端子5が接続され、陽極1の陽極リード1aには、陽極端子6が接続されている。陽極端子6および陰極端子5の端部が外部に引き出されるようにモールド外装樹脂7が形成されている。これにより、本発明の一実施の形態に係る固体電解コンデンサが構成されている。

【0019】

陽極1は、陽極リード1aの一部を埋め込むように形成されたニオブ粒子を真空中で焼結成形した多孔質焼結体からなる。ニオブ粒子の多孔質焼結体は大きな表面積を有するため、大容量化が可能となる。なお、陽極1としては、ニオブの多孔質焼結体に限定されるものではなく、例えば、ニオブ箔を用いてもよい。

【0020】

第1の誘電体層2aおよび第2の誘電体層2bは、ともにフッ素を含んでおり、特に、第1の誘電体層2aは、フッ化ニオブを含んでいる。また、第3の誘電体層2cは、リンを含んでいる。

【0021】

陰極3は、電解質層3a、第1の導電層3bおよび第2の導電層3cが順に積層されている。電解質層3aには、ポリピロール、ポリチオフェン等の導電性高分子や二酸化マンガンの材料が用いられる。第1の導電層3bには、カーボンペーストなどが用いられる。また、第2の導電層3cには、銀粒子、保護コロイドおよび有機溶媒を混合することによる銀ペーストなどの金属などが用いられる。ここで、保護コロイドとは、疎水コロイドの電解質に対する安定性を増すために加える親水コロイドをいう（岩波 理化学辞典 第5版、p1300）。また、陰極3において、電解質層3aはなくてもよい。この場合は、誘電体層2上に第1の導電層3bおよび第2の導電層3cが直接形成される。

【0022】

次に、本発明の一実施の形態に係る固体電解コンデンサ100の製造方法について説明する。

【0023】

まず、陽極リード1a上に形成されたニオブ粒子を真空中で焼結成形することにより多孔質焼結体からなる陽極1を形成する。この場合、ニオブ粒子間が溶着する。

## 【0024】

次に、陽極1をフッ化アンモニウム水溶液などのフッ素イオンを含む第1水溶液中で陽極酸化を行う。これにより、陽極側にはフッ素濃度の高い第1の誘電体層2aが形成されるとともに、第1の誘電体層2a上にはフッ素濃度の低い第2の誘電体層2bが形成される。また、第1の誘電体層2a中には、フッ化ニオブが含まれる。

## 【0025】

続いて、上記陽極1をリン酸水溶液などのリン酸イオンを含む第2水溶液中で陽極酸化させることにより、第2の誘電体層2b上にリンを含む第3の誘電体層2cを形成する。これにより、陽極1の表面に、第1の誘電体層2a、第2の誘電体層2bおよび第3の誘電体層2cが順に積層された誘電体層2が形成される。

## 【0026】

次に、電解重合等により、ポリピロールまたはポリチオフェン等の導電性高分子などからなる電解質層3aにより誘電体層3の表面を被覆する。導電性高分子などからなる電解質層3aを用いた場合、電解質層3aが陽極1の多孔質焼結体の表面の誘電体層2の隙間を埋めるように誘電体層2の表面に形成される。

## 【0027】

その後、電解質層3a上にカーボンペーストなどを塗布することにより、電解質層3a上に第1の導電層3bを形成する。さらに、第1の導電層3b上に銀ペーストを塗布し、所定の温度で乾燥させるなどの方法により、第1の導電層3b上に第2の導電層3cを形成する。これにより、誘電体層2上に、電解質層3a、第1の導電層3bおよび第2の導電層3cからなる陰極3が形成される。

## 【0028】

次に、陰極3上に導電性接着剤4を介して陰極端子5を接続する。また、誘電体層2および陰極3から露出した陽極1の陽極リード1aに陽極端子6を接続する。その後、陽極端子6および陰極端子5の端部が外部に引き出されるようにモールド外装樹脂7を形成する。以上の方法により、固体電解コンデンサ100が作製される。

## 【0029】

本発明の一実施の形態では、陰極3の形成される側の誘電体層2の表面側には、リンを含む第3の誘電体層2cが存在する。これにより、第3の誘電体層2c中のリンにより酸化ニオブの結晶化を抑制することができるので、第3の誘電体層2cには、リフロー工程時の加熱などにより絶縁性の低い酸化ニオブの結晶は生じにくいので、第3の誘電体層2cの絶縁性の低下を抑制することができる。また、第3の誘電体層2c中において酸化ニオブの結晶化が抑制されるので、第3の誘電体層2cにひび割れが発生することを抑制することができるので、誘電体層2にひび割れが発生することを抑制することができる。その結果、誘電体層2の絶縁性の低下および誘電体層2のひび割れの発生が抑制され、漏れ電流の低減された固体電解コンデンサを得ることができる。

## 【0030】

また、上記一実施の形態では、誘電体層2は、陽極1との界面にフッ化ニオブを含む第1の誘電体層2aを有しているので、誘電体層2から陽極1への酸素の拡散を抑制することができる。その結果、誘電体層2の厚みの減少を抑制することができ、誘電体層2の絶縁性の低下を抑制することができる。

## 【0031】

また、上記一実施の形態では、第1の誘電体層2aおよび第2の誘電体層2bを形成した後、リン酸イオンを含む第2水溶液中で陽極酸化を行うことにより第3の誘電体層2cを形成しているので、陰極3が形成される誘電体層2の表面側に、容易に第3の誘電体層2c中にリンを含有させることができる。これにより、酸化ニオブの結晶化を抑制することができるリンを含む第3の誘電体層2cを誘電体層2の表面に形成することができるので、第3の誘電体層2cの絶縁性の低下を抑制することができる。また、第3の誘電体層2cにひび割れが発生することを抑制することができるので、誘電体層2にひび割れが発生することを抑制することができる。その結果、誘電体層2の絶縁性の低下および誘電

体層 2 のひび割れの発生が抑制され、漏れ電流の低減された固体電解コンデンサをを容易に製造することができる。

【0032】

また、上記一実施の形態では、フッ素イオンを含む第 1 水溶液中で第 1 の誘電体層 2 a および第 2 の誘電体層 2 b を形成しているので、容易に第 1 の誘電体層 2 a および第 2 の誘電体層 2 b 中にフッ素を含有させることができる。これにより、第 1 の誘電体層 2 a および第 2 の誘電体層 2 b 中の酸化ニオブの結晶化を抑制することができる。また、誘電体層 2 と陽極 1 との界面の第 1 の誘電体層 2 a 中のフッ素濃度を高くすることができるので、容易に第 1 の誘電体層 2 a 中にフッ化ニオブを含有させることができる。これにより、酸素が拡散しにくいフッ化ニオブを含む第 1 の誘電体層 2 a が陽極 1 と誘電体層 2 との界面に形成されるので、誘電体層 2 から陽極 1 への酸素の拡散を抑制することができるので、誘電体層 2 の厚みの減少を抑制することができる。これらの結果、漏れ電流をさらに低減することができる。

【実施例】

【0033】

以下の実施例では、固体電解コンデンサを作製し、評価を行った。

【0034】

(実施例 1)

実施例 1 では、次の方法で図 2 に示す固体電解コンデンサを作製した。

【0035】

(酸化ステップ 1)

まず、陽極 1 として、陽極リード 1 a の一部を埋め込むように形成された高さ約 2.8 mm×幅約 3.3 mm×奥行き約 1.7 mm のニオブの多孔質焼結体を用いた。その陽極 1 を約 60℃に保持した約 0.5 重量%のフッ化アンモニウム水溶液（フッ酸イオン濃度：約 0.05 重量%）中において約 10 V の定電圧で約 10 時間陽極酸化を行い、第 1 の誘電体層 2 a および第 2 の誘電体層 2 b を形成した。ここで、第 1 の誘電体層 2 a および第 2 の誘電体層 2 b は、本発明の「第 1 誘電体層」の一例である。また、第 1 の誘電体層 2 a は、本発明の「第 3 誘電体層」の一例である。

【0036】

(酸化ステップ 2)

続いて、上記陽極 1 を約 60℃に保持した約 0.5 重量%のリン酸水溶液中において約 10 V の定電圧で約 2 時間陽極酸化を行い、第 2 の誘電体層 2 b 上に第 3 の誘電体層 2 c を形成することにより、第 1 の誘電体層 2 a、第 2 の誘電体層 2 b および第 3 の誘電体層 2 c が順に積層された誘電体層 2 を形成した。ここで、第 3 の誘電体層 2 c は、本発明の「第 2 誘電体層」の一例である。

【0037】

(陰極の形成)

次に、化学重合や電解重合などにより、上記誘電体層 2 上に、ポリピロールからなる電解質層 3 a を形成し、さらに、電解質層 3 a 上にカーボンペーストおよび銀ペーストをそれぞれ塗布することにより、電解質層 3 a、第 1 の導電層 3 b および第 2 の導電層 3 c からなる陰極 3 を形成した。このようにして、実施例 1 の固体電解コンデンサ A を作製した。

【0038】

(比較例 1)

比較例 1 では、実施例 1 で用いた高さ約 2.8 mm×幅約 3.3 mm×奥行き約 1.7 mm のニオブの多孔質焼結体からなる陽極 1 を用いて、実施例 1 の酸化ステップ 1 のみを行った。このようにして、比較例 1 のコンデンサ X を作製した。すなわち、比較例 1 の固体電解コンデンサ X の誘電体層 2 は、第 1 の誘電体層 2 a および第 2 の誘電体層 2 b を有し、第 3 の誘電体層 2 c を有さない。

【0039】



## (比較例2)

比較例2では、実施例1で用いた高さ約2.8mm×幅約3.3mm×奥行き約1.7mmのニオブの多孔質焼結体からなる陽極1を用いて、実施例1の酸化ステップ2のみを行った。このとき、陽極酸化時間は約10時間とした。このようにして、比較例2の固体電解コンデンサYを作製した。すなわち、比較例2のコンデンサYの誘電体層2は、第3の誘電体層2cを有し、第1の誘電体層2aおよび第2の誘電体層2bを有さない。

## 【0040】

## (比較例3)

比較例3では、水溶液として約0.5重量%の塩酸を用いた点を除いて上記比較例1と同じ条件および方法で、固体電解コンデンサZを作製した。

## 【0041】

## (評価)

図3は、本発明の実施例1の固体電解コンデンサAについて、ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) による測定結果を示す図である。なお、本測定時には、陰極3を形成していない試料を用いた。図3において、縦軸はコンデンサ中の元素の含有量を示し、横軸はスパッタ時間を示す。スパッタ時間は、コンデンサの厚み方向の位置に対応し、スパッタ時間1分あたりのスパッタ深さは約10nmとなっている。

## 【0042】

図3に示すように、実施例1の固体電解コンデンサAの誘電体層2は、ニオブ(Nb)および酸素(O)を主成分とする酸化ニオブからなり、また、誘電体層2は、表面から順に3つの領域(i)、(ii)および(iii)が存在していることがわかった。誘電体層2の表面側には、リン(P)を含む約1nmの厚みを有する領域(i)が存在しており、領域(i)は上記酸化ステップ2で形成された第3の誘電体層2cと考えられる。約17nmの厚さを有する領域(ii)と約9nmの厚さを有している陽極1との界面側の領域(iii)とは、ともにフッ素(F)が含まれており、それぞれ、上記酸化ステップ1で形成された第2の誘電体層2bおよび第1の誘電体層2aと考えられる。領域(ii)には、ほぼ一定濃度のフッ素(F)が含まれており、定量分析を行った結果、約0.2重量%であることがわかった。また、領域(iii)には、領域(ii)よりも高濃度のフッ素(F)が含まれており、フッ化ニオブが形成されていることがわかった。また、領域(iii)においては、領域(ii)側から陽極1に向かってフッ素濃度が増加しており、陽極1の表面上で最も高濃度になっていることがわかった。また、領域(ii)内には、リン(P)はほとんど存在していないが、領域(i)と領域(ii)の界面では、リン(P)が領域(i)から領域(ii)に向かってわずかに拡散していると考えられる。

## 【0043】

以上により、実施例1の固体電解コンデンサAの誘電体層2は、表面側にリンを含む第3の誘電体層2cと、陽極1との界面側にフッ化ニオブを含む第1の誘電体層2aとを有しており、さらに、第1の誘電体層2aと第3の誘電体層2cとの間の第2の誘電体層2bには、フッ素が約0.2重量%含まれていることが判明した。

## 【0044】

次に、実施例1および比較例1、2および3の固体電解コンデンサの熱処理後の漏れ電流を測定した。図4は、本発明の実施例1の固体電解コンデンサAの漏れ電流の測定方法を示す模式図である。

## 【0045】

まず、実施例1の固体電解コンデンサAを空気中で約250℃、約10分間熱処理を施した。続いて、図4に示すように、陽極1の陽極リード1aと陰極3との間に約5Vの定電圧を印加し、約20秒後の漏れ電流を測定した。

## 【0046】

比較例1、2および3のコンデンサX、YおよびZについても、同様の方法で、熱処理後の漏れ電流を測定した。それらの測定結果を表1に示す。なお、表1においては、実施

例 1 および比較例 1、2 および 3 のコンデンサの漏れ電流の測定結果を実施例 1 の測定結果を 100 として規格化し、規格化した漏れ電流の値を示している。

【0047】

【表 1】

	漏れ電流
固体電解コンデンサ A	100
固体電解コンデンサ X	500
固体電解コンデンサ Y	1000
固体電解コンデンサ Z	2000

表 1 に示すように、比較例 1 の固体電解コンデンサ X は、実施例 1 の固体電解コンデンサ A の約 5 倍の漏れ電流を生じる。また、比較例 2 の固体電解コンデンサ Y は、実施例 1 の固体電解コンデンサ A の約 10 倍の漏れ電流を生じる。また、比較例 3 の固体電解コンデンサ Z は、実施例 1 の固体電解コンデンサ A の約 20 倍の漏れ電流を生じる。以上のことから、実施例 1 の固体電解コンデンサ A では、表面側にリンを含む第 3 の誘電体層 2c を有し、第 1 の誘電体層 2a および第 2 の誘電体層 2b にフッ素を含むとともに、陽極 1 との界面側にフッ化ニオブを含む第 1 の誘電体層 2a とを有することにより、漏れ電流が低減されることがわかる。

【0048】

(実施例 2)

実施例 2 においては、本発明の第 1 誘電体層を形成する際に用いる水溶液と漏れ電流との相関について検証を行った。

【0049】

ここで、実施例 2 においては、上記の実施例 1 の固体電解コンデンサ A の作製に用いた約 0.5 重量%のフッ化アンモニウムに代えて、約 0.16 重量%のフッ化カリウム水溶液、約 0.11 重量%のフッ化ナトリウム水溶液、および、約 0.05 重量%のフッ酸水溶液を用いる点だけを変更し、それ以外は、上記の実施例 1 の固体電解コンデンサ A と同様に各固体電解コンデンサ B1、B2 および B3 を作製した。なお、上記何れの水溶液中のフッ素イオン濃度も約 0.05 重量%である。

【0050】

(評価)

実施例 2 の固体電解コンデンサ B1、B2 および B3 について、実施例 1 と同様に ESCA による測定を行った。その結果、いずれの固体電解コンデンサ B1、B2 および B3 においても、陽極 1 上にフッ化ニオブを含む第 1 の誘電体層 2a と、第 1 の誘電体層 2a 上にフッ素を含む第 2 の誘電体層 2b とが存在することを確認した。ここで、第 1 の誘電体層 2a および第 2 の誘電体層 2b は、本発明の「第 1 誘電体層」の一例である。また、実施例 1 と同様の方法で、熱処理後の漏れ電流を測定した結果を表 2 に示す。

【0051】

【表 2】

	漏れ電流
固体電解コンデンサ B1	103
固体電解コンデンサ B2	103
固体電解コンデンサ B3	105
固体電解コンデンサ A	100

表 2 に示すように、実施例 2 の固体電解コンデンサ B1、B2 および B3 は、何れも漏

れ電流が小さく、実施例 1 の固体電解コンデンサ A と同等の漏れ電流しか生じていない。以上のことから、本発明の第 1 誘電体層の形成には、フッ化アンモニウム水溶液が最適であることがわかるが、フッ化アンモニウム水溶液以外であっても、フッ化カリウム水溶液、フッ化ナトリウム水溶液、および、フッ酸水溶液を用いることができ、これより、フッ素イオンを含む水溶液であれば、同様の効果が得られることが判明した。

(実施例 3)

実施例 3 においては、本発明の第 3 誘電体層を除く第 1 誘電体層中のフッ素濃度と漏れ電流との相関について検証を行った。

【0052】

ここで、実施例 3 においては、上記の実施例 1 の固体電解コンデンサ A の作製に用いたフッ化アンモニウムの濃度を約 0.003 重量%、約 0.005 重量%、約 0.01 重量%、約 0.02 重量%、約 0.2 重量%、約 0.5 重量%、約 1.0 重量%および約 1.2 重量%と変え、それ以外は、上記の実施例 1 の固体電解コンデンサ A と同様に各固体電解コンデンサ C1～C8 をそれぞれ作製した。

【0053】

(評価)

実施例 3 の固体電解コンデンサ C1～C8 について、実施例 1 と同様に ESCA による測定を行った。その結果、いずれの固体電解コンデンサ C1～C8 においても、陽極 1 上にフッ化ニオブを含む第 1 の誘電体層 2a と、第 1 の誘電体層 2a 上にフッ素を含む第 2 の誘電体層 2b とが存在することを確認した。ここで、第 1 の誘電体層 2a および第 2 の誘電体層 2b は、本発明の「第 1 誘電体層」の一例である。また、第 2 の誘電体層 2b 中のフッ素濃度と、実施例 1 と同様の方法で、熱処理後の漏れ電流を測定した結果とを表 3 に示す。

【0054】

【表 3】

	フッ素濃度 (重量%)	漏れ電流
固体電解コンデンサ C1	0.005	250
固体電解コンデンサ C2	0.01	110
固体電解コンデンサ C3	0.02	105
固体電解コンデンサ C4	0.1	103
固体電解コンデンサ A	0.2	100
固体電解コンデンサ C5	0.5	97
固体電解コンデンサ C6	0.75	99
固体電解コンデンサ C7	1.0	110
固体電解コンデンサ C8	1.2	200

表 3 に示すように、実施例 3 のコンデンサ C1～C8 は、何れも比較例 1～3 よりも漏れ電流が小さく、陽極 1 上にフッ化ニオブを含む第 1 の誘電体層 2a が存在する効果が認められる。しかし、第 2 の誘電体層 2b 中のフッ素濃度が 0.01 重量%～1.0 重量%の範囲では漏れ電流が小さくなっているものの、0.01 重量%未満のコンデンサ C1 または 1.0 重量%を越えるコンデンサ C8 では、漏れ電流が比較的大きくなっていることがわかる。以上のことから、誘電体層 2 のフッ素濃度は、0.01 重量%～1.0 重量%の範囲が好ましいことが判明した。また、さらに好ましくは、誘電体層 2 のフッ素濃度が 0.2 重量%以上 0.75 重量%以下の範囲であることがわかる。

【0055】

(実施例 4)

実施例 4 においては、上記の実施例 1 において、ニオブの多孔質焼結体からなる陽極に

代えて、ニオブとアルミニウムとを約 99 : 1 の重量比で混合して焼結形成したニオブ合金の多孔質焼結体からなる陽極を用いる以外は、上記実施例 1 の場合と同様にして、実施例 4 の固体電解コンデンサ D を作製した。

【0056】

(評価)

実施例 4 のコンデンサ D について、実施例 1 と同様に E S C A による測定を行った。その結果、コンデンサ D においても、陽極 1 上にフッ化ニオブを含む第 1 の誘電体層 2 a と、第 1 の誘電体層 2 a 上にフッ素を含む第 2 の誘電体層 2 b とが存在することを確認した。ここで、第 1 の誘電体層 2 a および第 2 の誘電体層 2 b は、本発明の「第 1 誘電体層」の一例である。また、実施例 1 と同様の方法で、熱処理後の漏れ電流を測定した結果を表 4 に示す。

【0057】

【表 4】

	漏れ電流
固体電解コンデンサ D	97
固体電解コンデンサ A	100

表 4 に示すように、実施例 4 の固体電解コンデンサ D は、実施例 1 の固体電解コンデンサ A と同等の漏れ電流しか生じていないことがわかる。これより、陽極材料は、ニオブ単体だけでなく、ニオブ合金であれば、同様の効果が得られることが判明した。

【図面の簡単な説明】

【0058】

【図 1】 本発明の一実施の形態に係る固体電解コンデンサの構造図である。

【図 2】 本発明の実施例 1 の固体電解コンデンサの構造図である。

【図 3】 本発明の実施例 1 の固体電解コンデンサについて、E S C A による測定結果を示す図である。

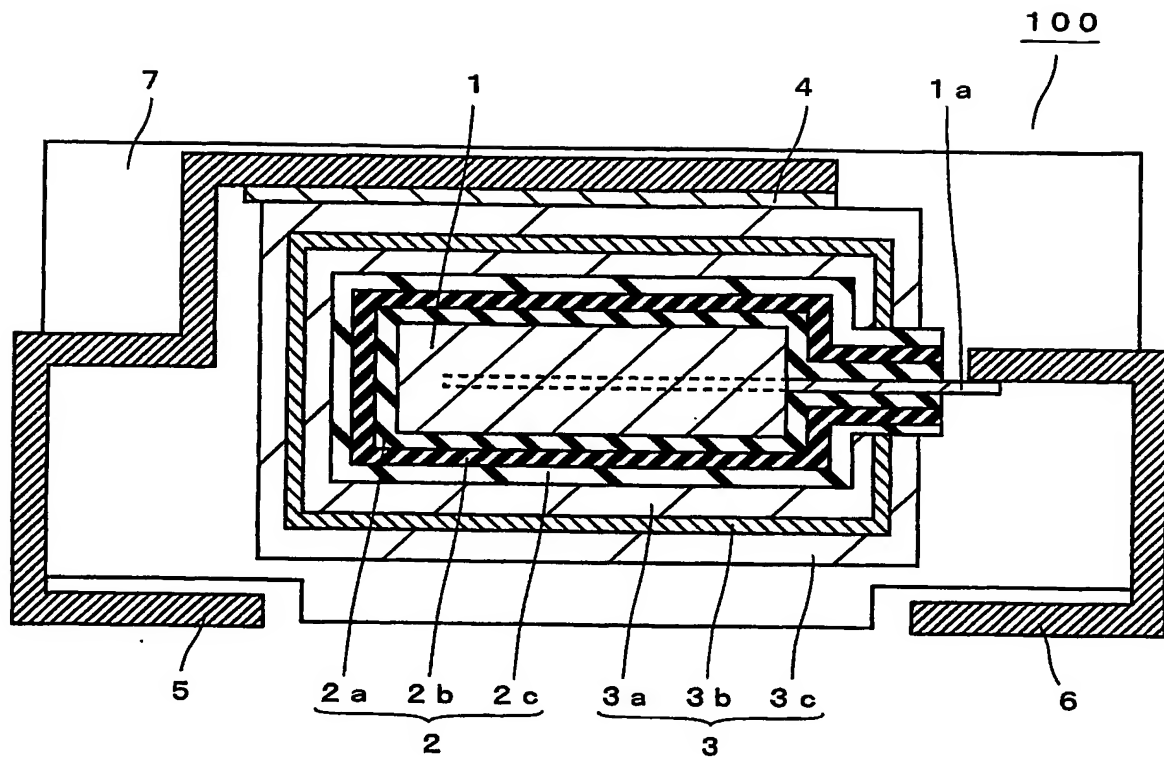
【図 4】 本発明の実施例 1 の固体電解コンデンサの漏れ電流の測定方法を示す模式図である。

【符号の説明】

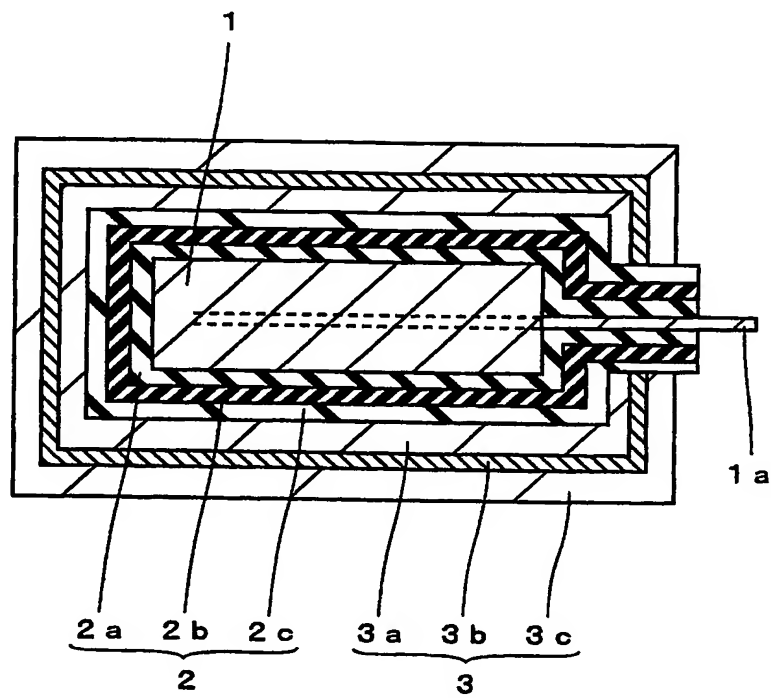
【0059】

- 1 陽極
- 1 a 陽極リード
- 2 誘電体層
- 2 a 第 1 の誘電体層
- 2 b 第 2 の誘電体層
- 2 c 第 3 の誘電体層
- 3 陰極
- 3 a 電解質層
- 3 b 第 1 の導電層
- 3 c 第 2 の導電層
- 4 導電性接着剤
- 5 陰極端子
- 6 陽極端子
- 7 モールド外装樹脂
- 100 固体電解コンデンサ

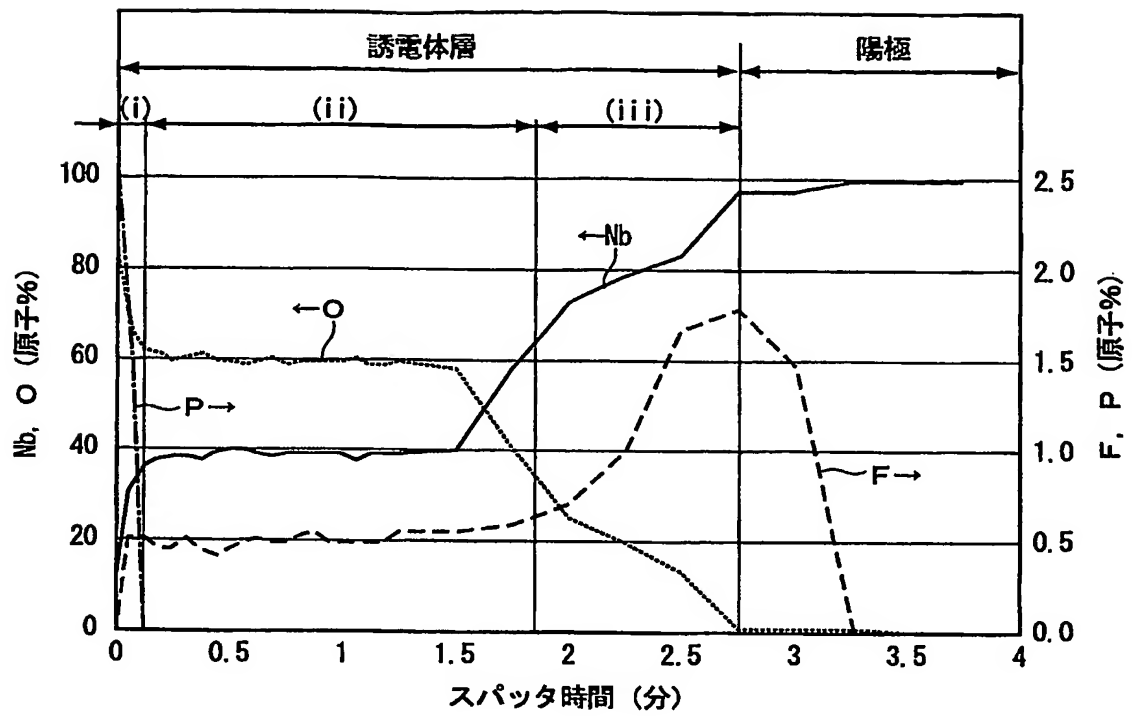
【書類名】 図面  
【図 1】



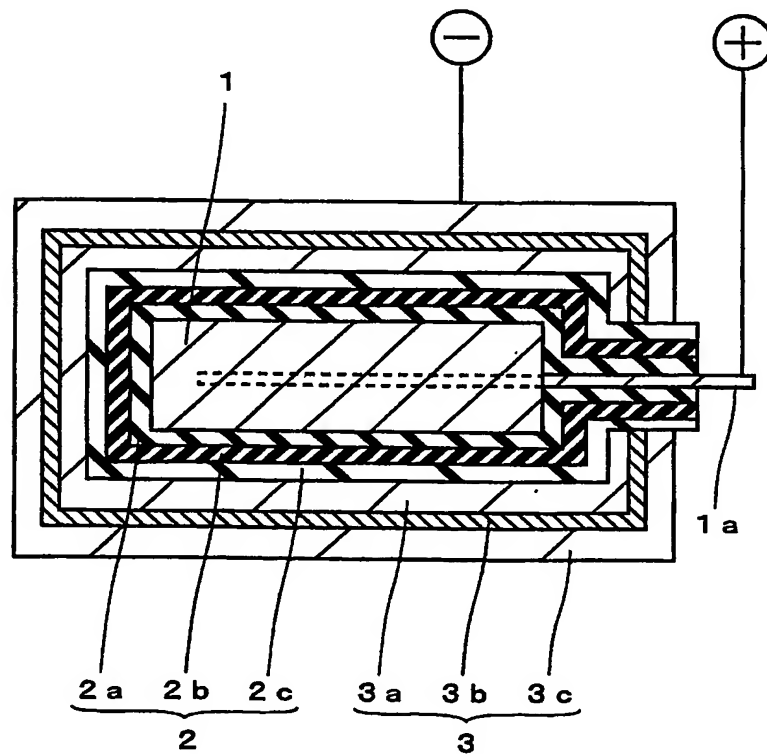
【図 2】



【図3】



【図4】



## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 漏れ電流が低減された固体電解コンデンサおよびその製造方法を提供する。

【解決手段】 この固体電解コンデンサ 100 は、ニオブからなる陽極 1 の表面に、ニオブおよび酸素を主成分とする絶縁性の高い酸化ニオブからなる誘電体層 2 と陰極 3 とが順に形成されており、陰極 3 上には、導電性接着剤 4 を介して陰極端子 5 が接続され、陽極 1 の陽極リード 1 a には、陽極端子 6 が接続されている。さらに、陽極端子 6 および陰極端子 5 の端部が外部に引き出されるようにモールド外装樹脂 7 が形成されている。誘電体層 2 は、第 1 の誘電体層 2 a、第 2 の誘電体層 2 b および第 3 の誘電体層 2 c が順に積層されており、第 1 の誘電体層 2 a および第 2 の誘電体層 2 b は、ともにフッ素を含んでおり、特に、第 1 の誘電体層 2 a は、フッ化ニオブを含んでいる。また、第 3 の誘電体層 2 c は、リンを含んでいる。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 4 - 0 2 8 1 7 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 1 8 8 9 ]

1. 変更年月日 1 9 9 3 年 1 0 月 2 0 日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号  
氏 名 三洋電機株式会社



# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019056

International filing date: 21 December 2004 (21.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-028170  
Filing date: 04 February 2004 (04.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 March 2005 (24.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse